

# (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. H01M 10/40	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2000-0076049 2000년12월26일
(21) 출원번호	10-1999-7008137	
(22) 출원일자	1999년09월07일	
번역문 제출일자	1999년09월07일	
(86) 국제출원번호	PCT/JP1998/02541	
(86) 국제출원출원일자	1998년06월08일	
(87) 국제공개번호	WO 1998/57386	
(87) 국제공개일자	1998년12월17일	
(81) 지정국	EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스 국내특허: 캐나다, 일본, 대한민국, 미국	
(30) 우선권주장	97/155436 1997년06월12일 일본(JP)	
(71) 출원인	산요 덴키 가부시카가이샤, 다카노 야스아키 일본 000-000 일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2초메 5반 5고	
(72) 발명자	기다요시노리 일본 일본국오사카후모리구치시게이한혼도리2-5-5산요덴키가부시카가이샤내 오시타류지 일본 일본국오사카후모리구치시게이한혼도리2-5-5산요덴키가부시카가이샤내 요시무라세이지 일본 일본국오사카후모리구치시게이한혼도리2-5-5산요덴키가부시카가이샤내 노마도시유키 일본 일본국오사카후모리구치시게이한혼도리2-5-5산요덴키가부시카가이샤내 니시오고지 일본 일본국오사카후모리구치시게이한혼도리2-5-5산요덴키가부시카가이샤내	
(74) 대리인	최재철 김기종 권동용	
(77) 심사청구	없음	
(54) 출원명	비수 전해질 2차전지	

### 요약

양극 (1)과 음극 (2) 및 비수 전해액을 구비한 비수 전해질 2차전지에 있어서, 양극에서의 양극재료의 주성분으로서 리튬함유 니켈 복합 산화물을 사용하는 한편, 음극에서의 음극재료의 주성분으로서 리튬함유 티탄 산화물을 사용하고, 비수 전해액에서의 용매가 환상 탄산 에스테르와 채상 탄산 에스테르를 함유하며, 환상 탄산 에스테르와 채상 탄산 에스테르가 각각 용매 전체의 10 체적% 이상 함유됨과 아울러 환상 탄산 에스테르와 채상 탄산 에스테르를 합친 용매가 용매 전체의 60 체적% 이상 함유되도록 하였다.

### 대표도

도1

### 명세서

### 기술분야

본 발명은 양극(陽極)과 음극(陰極) 및 비수 전해액(非水電解液)을 구비한 비수 전해질 2차전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이 음극에서의 음극재료로서 리튬 함유 티탄 산화물을 사용했을 경우에 있어서 그 사이클 특성을 향상시키도록 한 비수 전해질 2차전지에 관한 것이다.

## 배경기술

근년, 고출력, 고에너지 밀도의 신형 2차전지의 하나로서 비수 전해액을 전해질로 사용하고, 리튬의 산화와 환원을 이용한 고기전력의 비수 전해질 2차전지가 개발되어 있다. 일반적으로 사용되는 이러한 비수 전해질 2차전지의 예로서는 그 양극용의 양극재료로서 리튬 함유 코발트 복합 산화물을 사용하는 한편, 음극용의 음극재료로서 탄소를 사용하여 작동전압이 약 4 V인 비수 전해질 2차전지가 이용되게 되었다.

한편, 근년에 있어서는 IC 회로의 저전압화에 따라 작동전압이 2.5 V 정도인 전지의 필요성이 높아져서 이러한 전지가 현재 개발되고 있다.

그리고 이러한 전지로서 일본국 특허공개 평 7-335261호 공보에 개시된 바와 같이 그 양극용의 양극재료로서 코발트산 리튬을 사용하는 한편, 그 음극용의 음극재료로서  $\text{Li}_{4/3} \text{Ti}_{5/3} \text{O}_4$ 를 사용하고, 이 양극재료와 음극재료의 비율을 적당한 범위로 설정함으로써 이 비수 전해질 2차전지의 사이클 특성을 향상시키도록 한 것이 제안되어 있다.

그러나 이 공보에 있어서 그 양극재료로서 사용되는 코발트산 리튬은 극히 고가라는 결점이 있고, 또한 충방전(充放電)을 했을 경우에 과방전(overdischarge)이 되기 쉬우므로 사이클 특성이 나빠진다는 문제가 있었다.

따라서 본 발명자들은 작동전압이 2.5 V 정도인 비수 전해질 2차전지에 있어서 그 음극재료로서 리튬 함유 티탄 산화물을 사용함과 아울러 그 양극재료로서 리튬 함유 코발트 산화물보다도 훨씬 저렴한 리튬 함유 니켈 산화물을 사용하는 것을 검토하였다.

그러나 본 발명자들은 이러한 양극재료로서 리튬 함유 니켈 산화물을 사용했을 경우, 충방전 효율이 저하함과 아울러, 음극재료로서 리튬 함유 티탄 산화물을 사용하여 충방전을 했을 경우에 과방전이 되기 쉬우므로 상기한 리튬 함유 코발트 산화물을 사용한 전지의 경우와 마찬가지로 사이클 특성이 나빠진다는 문제를 발견하였다.

본 발명은 양극과 음극 및 비수 전해액을 구비한 비수 전해질 2차전지에서의 상기한 바와 같은 문제를 해결함을 과제로 한다. 상세하게는 본 발명은, 음극용의 음극재료로서 리튬 함유 티탄 산화물을 사용할 경우에 있어서 과방전을 억제함으로써 사이클 특성이 우수한 비수 전해질 전지를 얻을 수 있도록 함을 목적으로 하는 것이다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명에 의한 제 1 비수 전해질 2차전지는 양극과 음극 및 비수 전해액을 구비하며, 상기한 양극용의 양극재료의 주성분으로서 리튬 함유 니켈 복합 산화물을 사용하는 한편, 상기한 음극용의 음극재료의 주성분으로서 리튬 함유 티탄 산화물을 사용하고, 상기한 비수 전해액에서의 용매가 환상 탄산 에스테르와 채상 탄산 에스테르를 함유하며, 환상 탄산 에스테르와 채상 탄산 에스테르가 각각 용매 전체의 10 체적% 이상 함유됨과 아울러 환상 탄산 에스테르와 채상 탄산 에스테르를 합친 용매가 용매 전체의 60 체적% 이상 함유되도록 한 비수 전해질 2차전지이다.

그리고 상기 제 1 비수 전해질 2차전지와 같이 양극에 있어서의 양극의 주성분으로서 리튬 함유 니켈 복합 산화물을 사용함과 아울러 음극에 있어서의 음극의 주성분으로서 리튬 함유 티탄 산화물을 사용한 비수 전해질 2차전지에 있어서 그 비수 전해액에서의 용매로서 환상 탄산 에스테르와 채상 탄산 에스테르가 각각 용매 전체에 대하여 10 체적% 이상 함유됨과 아울러 환상 탄산 에스테르와 채상 탄산 에스테르를 합친 용매가 용매 전체의 60 체적% 이상 함유된 것을 사용하면 이 비수 전해액에서의 용매와 상기한 양극재료와 음극재료 사이에 있어서 전지용량을 저하시키는 부반응이 생기는 것이 억제되어 이 비수 전해질 2차전지에 있어서의 사이클 특성이 향상한다.

여기서 상기 제 1 비수 전해질 2차전지에 있어서 비수 전해액에서의 용매로서 환상 탄산 에스테르와 채상 탄산 에스테르가 각각 용매 전체의 10 체적% 이상 함유되도록 한 것은 환상 탄산 에스테르의 양이 이 보다 적으면 비수 전해액에서의 이온 전도성이 저하하여 사이클 특성이 나빠지게 되며, 또한 채상 탄산 에스테르의 양이 이 보다 적으면 비수 전해액의 점도가 높아져서 이온 전도성이 저하하여 사이클 특성이 나빠지기 때문이다.

그리고 상기 제 1 비수 전해질 2차전지에 있어서 그 양극에서의 양극재료로 사용하는 리튬함유 니켈 복합 산화물로서는 이 비수 전해질 2차전지에 있어서의 과방전을 억제하여 사이클 특성을 향상시키므로  $\text{LiNi}_{1-x} \text{M}_x \text{O}_2$  (식중에서 M은 천이금속 또는 B, Al, Si, P로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고,  $0 \leq x \leq 0.5$ 의 관계를 만족함)으로 타나내어지는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 과방전을 보다 한층 억제하기 위해서는 상기한 M이 Co, Ti, V, Mn, Fe, Sn, B, Al, Si, P로부터 선택되는 적어도 1종의 원소로 구성된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

그리고 양극재료로서 사용 하는 리튬함유 니켈 복합 산화물의 구체적인 예로서는  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Al}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Ti}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{V}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Cr}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Mn}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Fe}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Cu}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Zn}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Nb}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Mo}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Sn}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{W}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.7} \text{Co}_{0.1} \text{Ti}_{0.2} \text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8} \text{Mn}_{0.1} \text{Al}_{0.1} \text{O}_2$  등을 들 수 있다.

한편 음극재료로서 사용하는 리튬함유 티탄 산화물의 구체적인 예로서는  $\text{Li}_4 \text{Ti}_5 \text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_3 \text{Ti}_3 \text{O}_8$  등을 들 수 있다.

또한 비수 전해액의 용매로 사용하는 환상 탄산 에스테르로서는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 특히 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 채상 탄산 에스테르로서는 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 메틸 이소프로필 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 프로필 카보네이트, 에틸 이소프로필 카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 특히 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등을 사용하는 것이 바람직하다.

또한 이 비수 전해액의 용매로서는 상기한 환상 탄산 에스테르와 쇠상 탄산 에스테르 이외의 용매를 첨가할 수도 있으며, 이러한 용매로서는, 예컨대 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 에톡시메톡시에탄 등의 중래부터 비수 전해질 2차전지에 일반적으로 사용되고 있는 용매를 사용할 수가 있다.

또한 상기한 환상 탄산 에스테르와 쇠상 탄산 에스테르를 합친 용매가 용매 전체에 대하여 80 체적% 이상이 되도록 하면 이 비수 전해액과 양극재료와 음극재료 사이에 있어서 전지용량을 저하시키는 부반응이 생기는 것이 더욱 억제되어 사이클 특성이 보다 한층 향상하게 된다.

또한 상기한 비수 전해액에 있어서 상기한 용매에 용해시키는 용질로서는 중래부터 비수 전해질 2차전지에서 사용되고 있는 공지의 것을 사용할 수가 있는데, 예컨대  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  등의 리튬 화합물이 사용되며, 이들 용질을 상기한 용매중에 0.5 ~ 1.5 mol/l의 범위에서 용해시킨 비수 전해액이 일반적으로 사용된다.

그리고 본 발명에 의한 상기 제 1 비수 전해질 2차전지에 있어서 상기한 양극과 음극을 분리시키는 세퍼레이터로서는 중래부터 일반적으로 사용되고 있는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등으로 구성된 미다공막(microporous film)이나 부직포 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리에틸렌 옥사이드나 폴리플루오르화 비닐리덴 등을 사용한 고체 전해질에 상기한 비수전해액을 함침시켜 사용할 수도 있다.

이어서 본 발명에 의한 제 2 비수 전해질 2차전지는 양극과 음극과 비수 전해액을 구비하며, 상기한 양극에서의 양극재료의 주성분으로서  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_y\text{M}_z\text{O}$  (식중에서 M은 Co, Ti, V, Fe, Sn, B, Al, Si, P로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고,  $x = y + z$ ,  $x \leq 0.6$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.3$ 의 관계를 만족함)으로 타나내어지는 리튬 함유 니켈 복합 산화물을 사용하는 한편, 상기한 음극에서의 음극재료의 주성분으로서 리튬 함유 티탄 산화물을 사용하며, 상기한 비수 전해액의 용매에는 용매 전체에 대해 환상 탄산 에스테르가 10 체적% 이상 함유되도록 한 비수 전해질 2차전지이다.

그리고 본 발명의 상기 제 2 비수 전해질 2차전지와 같이 리튬 함유 니켈 복합 산화물에 Mn을 소정량 함유시킴과 아울러 비수 전해액의 용매중에 환상 탄산 에스테르를 용매 전체에 대해 10 체적% 이상 함유시키면 리튬 함유 니켈 복합 산화물에 있어서의 Ni의 양을 적제 했을 경우에 있어서도 상기 제 1 비수 전해질 2차전지와 마찬가지로 사이클 특성이 향상하고, 또한 양극재료의 코스트를 제 1 비수 전해질 2차전지의 경우보다도 저렴하게 할 수 있다.

여기서 상기 제 2 비수 전해질 2차전지에 있어서도 비수 전해액의 용매로서 사용하는 환상 탄산 에스테르로서는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 특히 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

또한 비수 전해액에서의 용매로서 환상 탄산 에스테르를 사용함에 있어서 이 환상 탄산 에스테르가 비수 전해액에서의 용매중에서 37 ~ 70 체적%의 범위에서 함유되도록 하면 이 비수 전해액과 양극재료와 음극재료의 사이에서 전지용량을 저하시키는 부반응이 생기는 것이 더욱 억제되어 사이클 특성이 보다 향상된다.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 각각의 실시예와 비교예에서 작제한 비수 전해질 2차전지의 내부구조를 나타낸 단면 설명도.

[발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

이하, 본 발명에 의한 비수 전해질 2차전지에 대하여 실시예를 들어 구체적으로 설명함과 아울러 이 실시예에서의 비수 전해질 2차전지에 있어서는 사이클 특성이 향상된다는 것을 비교예를 들어 명백히 한다. 더욱이 본 발명에 의한 비수 전해질 2차전지는 특히 아래의 실시예에 나타난 것에 한정되는 것은 아니며, 그 요지를 변경하지 않는 범위에서 적절히 변경하여 실시할 수 있는 것이다.

#### 실시예

(실시예 A1 ~ A4 및 비교예 Q1 ~ Q3)

실시예 A1 ~ A4 및 비교예 Q1 ~ Q3에 있어서 양극과 음극을 아래와 같이 하여 작제함과 아울러 비수 전해액을 아래와 같이 하여 조제하고, 도 1에 나온 것과 같은 원통형으로 된 AA 사이즈의 비수 전해질 2차전지를 작제하였다.

##### <양극의 작제>

양극을 작제함에 있어서는 양극재료로서  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 사용하고, 이  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 와 도전제인 인조흑연 및 결합제인 폴리플루오르화 비닐리덴을 90:5:5의 중량비로 혼합하였다. 수득한 혼합물에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 가하여 슬러리화한 다음, 이 슬러리를 양극 집전체인 알루미늄박의 양면에 닥터 블레이드(doctor blade) 도포법에 의하여 도포하고, 이것을 150°C에서 2 시간 진공건조시켜 양극을 작제하였다.

##### <음극의 작제>

음극을 작제함에 있어서는 음극재료로서  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 사용하고, 이  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 도전제인 인조흑연과 결합제인 폴리플루오르화 비닐리덴을 90:5:5의 중량비로 혼합하였다. 이 혼합물에 상기한 NMP를 가하여 슬러리화한 다음, 이 슬러리를 음극 집전체인 구리박의 양면에 닥터 블레이드 도포법에 의하여 도포하고, 이것을 150°C에서 2 시간 진공건조시켜 음극을 작제하였다.

##### <비수 전해액의 조제>

비수 전해액을 조제함에 있어서 그 용매로서 환상 탄산 에스테르인 에틸렌 카보네이트 (EC)와 쇠상 탄산 에스테르인 디메틸 카보네이트 (DMC)와, 이들 용매 이외의 용매인 1,2-디메톡시에탄 (DME)를 아래의 표 1에 나온 체적비로 혼합한 각 혼합용매를 사용하고, 이들 각 혼합용매에 대해 용질로서 각각 hexafluoroantimonic lithium  $\text{LiPF}_6$ 을 1 mol/l의 비율로 용해시켜 각각의 비수 전해액을 조제하였다.

#### 〈전지의 작제〉

비수 전해질 2차전지를 작제함에 있어서는 도 1에 나온 바와같이 상기한 방법으로 작제한 양극 1과 음극 2와의 사이에 세퍼레이터 3로서 폴리프로필렌제의 다공막을 개재시키고, 이들을 스파이랄(spiral) 형상으로 감아 각 전지 캔 4속에 수용시킨후 이 전지 캔 4속에 각각 상기한 방법으로 조제한 각 비수 전해액을 주입하여 입구를 봉하고, 양극 1을 양극 리이드 5를 통해 양극 외부단자 6에 접속시킴과 아울러 음극 2를 리이드 7을 통해 전지 캔 4에 접속시키며, 양극 외부단자 6과 전지 캔 4를 절연 패키징 8에 의해 전기적으로 분리시킴으로써 각 비수 전해질 2차전지를 작제하였다.

이어서 상기와 같이 하여 작제한 실시예 A1 ~ A4 및 비교예 Q1 ~ Q3의 각 비수 전해질 2차전지를 충전전류 500 mA에서 충전 중지전압 2.7 V까지 충전시킨후 방전전류 500 mA에서 방전 중지전압 1.2 V까지 방전시켜 이것을 1 사이클로 하고, 200 사이클의 충방전을 반복해서 하여 200 사이클까지의 1 사이클당에 있어서의 방전용량의 열화율 (사이클 열화율)을 조사하여 그 결과를 아래의 표 1에 아울러 나타내었다.

(표 1)

	양극재료	혼합용매의 체적비 EC : DMC : DME	사이클 열화율(%/사이클)
실시예 A1 실시예 A2 실시예 A3 실시예 A4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{O}_2$	30 : 30 : 40 35 : 35 : 30 40 : 40 : 20 50 : 50 : 0	0.180 0.170 0.060 0.08
비교예 Q1 비교예 Q2 비교예 Q3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{O}_2$	25 : 25 : 50 5 : 75 : 20 5 : 5 : 20	0.210 0.220 0.55

이 결과로부터 명백한 바와 같이 비수 전해액에서의 용매중에 환상 탄산 에스테르인 에틸렌 카보네이트와, 쇠상 탄산 에스테르인 디메틸 카보네이트가 각각 10 체적% 이상 함유됨과 아울러 이 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트를 합친 용매의 비율이 60 체적% 이상으로 된 혼합용매를 사용한 실시예 A1 ~ A4의 각 비수 전해질 2차전지는 비수 전해액의 혼합용매중에서의 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합비율이 본 발명의 조건을 만족하고 있지 않은 비교예 Q1 ~ Q3의 각 비수 전해질 2차전지에 비하여 사이클 열화율이 낮아 사이클 특성이 향상해 있었다.

그리고 실시예 A1 ~ A4의 각 비수 전해질 2차전지를 비교했을 경우, 환상 탄산 에스테르인 에틸렌 카보네이트와 쇠상 탄산 에스테르인 디메틸 카보네이트를 합친 용매가 용매 전체의 80 체적% 이상으로 된 실시예 A3 및 A4의 각 비수 전해질 2차전지에 있어서는 사이클 열화율이 더욱 낮아져서 사이클 특성이 한층 더 향상해 있었다.

#### (실시예 B1 ~ B13 및 비교예 R1)

실시예 B1 ~ B13 및 비교예 R1에 있어서는 상기한 실시예 A1 ~ A4 및 비교예 Q1 ~ Q3에서의 각 비수 전해질 2차전지의 양극의 작제시에 사용한 양극재료의 종류를 변경하여 아래의 표 2에 나온 각 양극재료를 사용하고, 그 이외에 대해서는 상기한 실시예 A3의 경우와 마찬가지로 비수 전해액에서의 용매로서 에틸렌 카보네이트 (EC)와 디메틸 카보네이트 (DMC) 및 1,2-디메톡시에탄 (DME)을 40 : 40 : 20의 체적비로 혼합시킨 혼합용매를 사용하여 각 비수 전해질 2차전지를 작제하였다.

그리고 이와 같이 작제한 실시예 B1 ~ B13 및 비교예 R1의 각 비수 전해질 2차전지에 대해서도 상기한 경우와 마찬가지로 하여 200 사이클의 충방전을 반복해서 하여 200 사이클까지의 1 사이클당에 있어서의 방전용량의 열화율 (사이클 열화율)을 조사하여 그 결과를 아래의 표 2에 아울러 나타내었다.

(표 2)

	양극재료	혼합용매의 체적비 EC : DMC : DME	사이클 열화율(%/사이클)
실시예 B1 실시예 B2 실시예 B3 실시예 B4 실시예 B5 실시예 B6 실시예 B7 실시예 B8 실시예 B9 실시예 B10 실시예 B11 실시예 B12 실시예 B13	$\text{LiNiO}_2$ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ $\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$	40 : 40 : 20 40 : 40 : 20 40 : 40 : 20 40 : 40 : 20 40 : 40 : 20 40 : 40 : 20 40 : 40 : 20 40 : 40 : 20 40 : 40 : 20 40 : 40 : 20 40 : 40 : 20 40 : 40 : 20	0.070 0.070 0.130 0.070 0.080 0.070 0.080 0.070 0.060 0.060 0.070 0.12
비교예 R1	$\text{LiCoO}_2$	40 : 40 : 20	0.24

이 결과로부터 명백한 바와 같이 양극재료로서 리튬 함유 니켈 복합 산화물을 사용한 실시예 B1 ~ B13의 각 비수 전해질 2차전지는 양극재료로서 니켈을 함유하지 않은  $\text{LiCoO}_2$ 를 사용한 비교예 R1의 비수 전해질 2차전지에 비하여 사이클 열화율이 현저하게 낮아져서 사이클 특성이 현저하게 향상하였다.

그리고 상기한 실시예 B1 ~ B13의 비수 전해질 2차전지를 서로 비교했을 경우, 그 양극재료로서 상기한  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (식중에서 M은 Co, Ti, V, Mn, Fe, Sn, B, Al, Si, P로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고,  $0.05 \leq x \leq 0.5$ 의 관계를 만족함)으로 나타내어지는 양극재료를 사용한 실시예 B1, B2, B4 ~ B12의 각 비수 전해질 2차전지는 상기한 x의 값이 0.6으로 된 양극재료를 사용한 실시예 B3의 비수 전해질 2차전지 및 Li 혹은 Ni외에 Cu를 첨가한 실시예 B13의 비수 전해질 2차전지보다도 사이클 열화율이 더욱 낮아져서 사이클 특성이 한층 향상해 있었다.

#### (실시예 C1 ~ C8)

실시예 C1 ~ C8에서는 상기한 실시예 A1 ~ A4 및 비교예 Q1 ~ Q3에서의 비수 전해액의 조제에 있어서 그 용매로 사용하는 환상 탄산 에스테르와 쇠상 탄산 에스테르의 종류를 아래의 표 3에 나온바와 같이 변경시키고, 그 이외에 대해서는 실시예 A1 ~ A4 및 비교예 Q1 ~ Q3의 경우와 마찬가지로 하여 각 비수 전해질 2차전지를 작제하였다.

여기서 실시예 C1 ~ C8에 대해서는 표 3에 나온바와 같이 비수 전해액의 용매중에 있어서 환상 탄산 에스테르와 쇠상 탄산 에스테르를 합친 용매가 용매 전체의 80 체적% 이상이 되도록 함과 아울러, 실시예 C1에 있어서는 환상 탄산 에스테르를 프로필렌 카보네이트(PC)로, 실시예 C2에 있어서는 환상 탄산 에스테르를 EC와 PC로, 실시예 C3에 있어서는 쇠상 탄산 에스테르를 메틸 에틸 카보네이트(MEC)로, 실시예 C4에 있어서는 쇠상 탄산 에스테르를 메틸 프로필 카보네이트(MPrC)로, 실시예 C5에 있어서는 쇠상 탄산 에스테르를 디에틸 카보네이트(DEC)로, 실시예 C6에 있어서는 쇠상 탄산 에스테르를 DMC와 DEC로, 실시예 C7에 있어서는 환상 탄산 에스테르를 부틸렌 카보네이트(BC)로, 실시예 C8에 있어서는 쇠상 탄산 에스테르를 에틸 프로필 카보네이트(EPrC)로 변경하였다.

그리고 이와같이 작제한 실시예 C1 ~ C8의 각 비수 전해질 2차전지에 대해서도 상기의 경우와 마찬가지로 하여 200 사이클의 충방전을 반복해서 하여 200 사이클까지의 1 사이클당의 방전용량의 열화율(사이클 열화율)을 조사하여 그 결과를 표 3에 아울러 나타내었다.

(표 3)

양극재료 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$		
실시예	혼합용매의 종류 및 체적비	사이클 열화율(%/사이클)
C1C2C3C	PC : DMC : DME = 40 : 40 : 20 EC : PC : DMC : DME = 40 : 40 : 20	0.070.060.070.08
4C5C6C7	ME = 20 : 20 : 40 : 20 EC : MEC : DME = 40 : 40 : 20 EC : MPrC : DME = 40 : 40 : 20 EC : DEC : DME = 40 : 40 : 20 EC : DMC : DEC : DME = 40 : 20 : 20 BC : DMC : DME = 40 : 40 : 20 EC : EPrC : DME = 40 : 40 : 20	0.070.060.100.10
C8		

결과, 비수 전해액의 용매로 사용하는 환상 탄산 에스테르와 쇠상 탄산 에스테르의 종류를 변경시킨 실시예 C1 ~ C8의 각 비수 전해질 2차전지에 있어서는 사이클 열화율이 상기한 비교예 Q1 ~ Q3의 각 비수 전해질 2차전지에 비하여 현저하게 낮아져서 사이클 특성이 우수한 비수 전해질 2차전지가 얻어졌다.

그리고 상기한 실시예 C1 ~ C8의 각 비수 전해질 2차전지를 서로 비교했을 경우, 상기한 비수 전해액의 용매중에서의 환상 탄산 에스테르로서 에틸렌 카보네이트(EC) 및/또는 프로필렌 카보네이트(PC)를 사용함과 아울러, 쇠상 탄산 에스테르로서 디메틸 카보네이트(DMC), 메틸 에틸 카보네이트(MEC), 메틸 프로필 카보네이트(EPrC), 디에틸 카보네이트(DEC)를 사용한 실시예 C1 ~ C6의 각 비수 전해질 전지는 환상 탄산 에스테르로서 부틸렌 카보네이트(BC)를 사용한 실시예 C7의 비수 전해질 2차전지와, 쇠상 탄산 에스테르로서 에틸 프로필 카보네이트(EPrC)를 사용한 실시예 C8의 비수 전해질 2차전지에 비하여 사이클 열화율이 더욱 낮아져서 사이클 특성이 한층 더 향상해 있었다.

#### (실시예 D1 ~ D5 및 비교예 S1, S2)

실시예 D1 ~ D5 및 비교예 S1, S2에 있어서는 상기한 실시예 A1 ~ A4 및 비교예 Q1 ~ Q3에서의 양극의 작제에 있어서 사용하는 양극재료의 종류를 변경하여, 상기한  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (식중에서 M은 Co, Ti, V, Fe, Sn, B, Al, Si, P로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고,  $x = y + z$ ,  $x \leq 0.6$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.3$ 의 관계를 만족함)으로 나타내어지는  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 사용함과 아울러 비수 전해액에서의 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 1,2-디메톡시에탄(DME)을 아래의 표 4에 나온 체적비로서 혼합시킨 용매를 사용하고, 그 이외에 대해서는 실시예 A1 ~ A4 및 비교예 Q1 ~ Q3의 경우와 마찬가지로 하여 각 비수 전해질 2차전지를 작제하였다.

그리고 이와같이 작제한 실시예 D1 ~ D5 및 비교예 S1, S2의 각 비수 전해질 2차전지에 대하여 충전전류 500 mA에서 충전 중지전압 2.7 V까지 충전시킨후 방전전류 500 mA에서 방전 중지전압 1.2 V까지 방전시키고, 이것을 1 사이클로 하여 100 사이클의 충방전을 반복해서 하여 100 사이클까지에 있어서는 1 사이클당의 방전용량의 열화율(사이클 열화율)을 조사하고, 그 결과를 아래의 표 4에 아울러 나타내었다.

(표 4)

양극재료: $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$		
	혼합용매의 체적비 EC : DME	100 사이클까지의 사이클 열화율(%/사이클)

실시에 D1	실시에 D2	실시에 D3	실시에 D4	실시에 D5	비교예 S1	비교예 S2	10 : 90	30 : 70	0.070.050.050.050.080.340.29
50 : 50			70 : 30						
100 : 0			0 : 100						
7 : 93									

이 결과로부터 명백한 바와 같이 양극재료로서  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 사용함과 아울러 비수 전해액에서의 용매중에 환상 탄산 에스테르인 에틸렌 카보네이트를 10 체적% 이상 함유시킨 실시예 D1 ~ D5의 각 비수 전해질 2차전지는 환상 탄산 에스테르인 에틸렌 카보네이트의 양이 10 체적% 미만으로 된 비교예 S1, S2의 각 비수 전해질 2차전지에 비하여 사이클 열화율이 현저하게 낮아져서 사이클의 특성이 현저하게 향상해 있었다.

그리고 실시예 D1 ~ D5의 각 비수 전해질 2차전지를 서로 비교했을 경우, 환상 탄산 에스테르인 에틸렌 카보네이트가 용매중에 30 ~ 70 체적%의 범위에서 함유된 실시예 D2 ~ D4의 각 비수 전해질 2차전지에서는 더욱 사이클 열화율이 낮아져서 사이클 특성이 한층 향상해 있었다.

더욱이 실시예 D1 ~ D5의 각 비수 전해질 2차전지에 있어서는 상기한 바와같이 양극재료중에서의 Ni의 비율을 적게 했음에도 불구하고 상기한 각 실시예에서의 비수 전해질 2차전지의 경우와 마찬가지로의 효과가 얻어졌다.

그리고 상기한 실시예 D1 ~ D5 및 비교예 S1, S2의 각 비수 전해질 2차전지에 있어서는 양극재료로서  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 사용하도록 하였으나, 상기한  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (식중에서 M은 Co, Ti, V, Fe, Sn, B, Al, Si, P로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고,  $x = y + z$ ,  $x \leq 0.6$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.3$ 의 관계를 만족함)으로 나타내어지는 기타의 양극재료, 예컨대  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  또는  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 를 사용했을 경우에 있어서는 마찬가지로의 효과가 얻어졌다. 더욱이 비수 전해액의 용매중에서의 환상 탄산 에스테르를 에틸렌 카보네이트 대신에 프로필렌 카보네이트 및/또는 부틸렌 카보네이트를 사용했을 경우에 있어서는 마찬가지로의 효과가 얻어졌다.

(실시예 E1 및 E2)

실시예 E1 및 E2에 있어서는 상기한 실시예 D1 ~ D5의 비수 전해질 2차전지에서와 마찬가지로 양극재료로서  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 사용하는 한편, 양극재료로서  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 사용하는 한편, 비수 전해액에 있어서는 그 용매중에서의 환상 탄산 에스테르로서 에틸렌 카보네이트 (EC) 대신에 아래의 표 5에 나온바와 같이 실시예 E1에서는 프로필렌 카보네이트 (PC)를, 실시예 E2에서는 부틸렌 카보네이트 (BC)를 사용하도록 하였다. 그리고 상기한 실시예 D3의 경우와 마찬가지로 이들 환상 탄산 에스테르와 1,2-디메톡시에탄 (DME)을 각각 50:50의 체적비로 혼합시키고, 그 외에 대해서는 상기한 실시예 D1 ~ D5의 경우와 마찬가지로 하여 각 비수 전해질 2차전지를 작제하였다.

그리고 이와같이 작제한 실시예 E1, E2의 각 비수 전해질 2차전지에 있어서는 상기한 실시예 실시예 D1 ~ D5의 경우와 마찬가지로 하여 100 사이클까지에 있어서는 1 사이클당의 방전용량의 열화율 (사이클 열화율)을 조사하고, 그 결과를 상기한 실시예 D3의 것과 아울러 아래의 표 5에 아울러 나타내었다.

(표 5)

양극재료: $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$		
실시예	혼합용매의 종류 및 체적비	100 사이클까지의 사이클 열화율(%/사이클)
D3E1E2	EC : DME = 50 : 50 PC : DME = 50 : 50 BC : DME = 50 : 50	0.050.050.07

이 결과로부터 명백한 바와 같이 양극재료로서  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 사용함과 아울러 비수 전해액에서의 용매중에 환상 탄산 에스테르를 10 체적% 이상 함유시킨 실시예 E1 및 E2의 각 비수 전해질 2차전지에 있어서는 사이클 열화율이 현저하게 낮아져서 사이클 특성이 현저하게 향상해 있었다.

그리고 실시예 D3, E1, E2의 각 비수 전해질 2차전지를 서로 비교했을 경우, 비수 전해액에서의 용매중에 있어서는 환상 탄산 에스테르로서 에틸렌 카보네이트나 프로필렌 카보네이트를 사용한 실시예 D3 및 E1의 각 비수 전해질 2차전지는 환상 탄산 에스테르로서 부틸렌 카보네이트를 사용한 실시예 E2의 비수 전해질 2차전지에 비하여 더욱 사이클 열화율이 낮아져서 사이클 특성이 한층 향상해 있었다.

또한 상기한 실시예 E1, E2에 있어서는 양극재료로서  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 를 사용하였으나, 상기한 실시예 D1 ~ D5의 경우와 마찬가지로 상기한  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (식중에서 M은 Co, Ti, V, Fe, Sn, B, Al, Si, P로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고,  $x = y + z$ ,  $x \leq 0.6$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.3$ 의 관계를 만족함)으로 나타내어지는 기타의 양극재료, 예컨대  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  또는  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 를 사용했을 경우에 있어서는 마찬가지로의 효과가 얻어졌다.

(실시예 F1, F2 및 비교예 T1, T2)

실시예 F1, F2 및 비교예 T1, T2에 있어서는 양극재료로서 아래의 표 6에 나온바와 같이 상기한 실시예 D1 ~ D5에서 양극재료로 사용한  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 에 있어서는 Ni의 비율을 동일하게 하는 한편, Mn 및 Co의 비율을 변경시킨 것을 사용하고, 그 이외는 상기한 실시예 D3의 경우와 마찬가지로 비수 전해액에서의 용매로서 에틸렌 카보네이트 (EC)와 1,2-디메톡시에탄 (DME)을 50:50의 체적비로 혼합시킨 용매를 사용하여 각 비수 전해질 2차전지를 작제하였다.

그리고 이렇게 하여 작성한 실시예 F1, F2 및 비교예 T1, T2의 각 비수 전해질 2차전지에 대해서도 상기한 실시예 D1 ~ D5의 경우와 마찬가지로 하여 100 사이클까지에 있어서의 1 사이클당의 방전용량의 열화율(사이클 열화율)을 조사하고, 그 결과를 상기한 실시예 D3의 것과 아울러 아래의 표 6에 아울러 나타내었다.

(표 6)

혼합용매 EC : DME = 50 : 50		
	양극재료	100 사이클까지의 사이클 열화율(%/사이클)
실시예 D3 실시예 F1 실시예 F2 비교예 T1 비교예 T2	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.55}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.03}\text{Co}_{0.57}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$	0.050.06 0.050.240.22

이 결과로부터 명백한 바와 같이 상기한  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 에 있어서 Mn의 비율을 나타내는 y의 값이 0.05 ~ 0.3의 범위로 된 양극재료를 사용한 실시예 D3, F1, F2의 각 비수 전해질 2차전지는 상기한 y의 값이 0.03으로 된 양극재료를 사용한 비교예 T1의 비수 전해질 2차전지나 y의 값이 0.35로 된 양극재료를 사용한 비교예 T2의 비수 전해질 2차전지에 비하여 사이클 열화율이 현저하게 낮아져서 사이클 특성이 현저하게 향상해 있었다.

그리고 상기한 실시예 F1, F2 및 비교예 T1, T2에 있어서는 비수 전해액에서의 용매로서 에틸렌 카보네이트와 1,2-디메톡시에탄을 50:50의 체적비로 혼합시킨 용매를 사용하였으나 환상 탄산 에스테르가 10 체적% 이상 함유된 용매이면 마찬가지로의 효과가 얻어지는데, 예컨대 프로필렌 카보네이트와 1,2-디메톡시에탄을 40:60의 체적비로 혼합시킨 용매나 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트와 1,2-디메톡시에탄을 30:30:40의 체적비로 혼합시킨 용매를 사용한 경우에 있어서도 마찬가지로의 효과가 얻어졌다.

(실시예 G1, G2 및 비교예 U1 ~ U4)

실시예 G1, G2 및 비교예 U1 ~ U4에 있어서는 양극재료로서 아래의 표 7에 나온바와 같이 상기한 실시예 D1 ~ D5에서 양극재료로 사용한  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$  중에 있어서의 Ni, Mn 및 Co의 비율을 변경시킨 것을 사용하고, 그 이외는 상기한 실시예 D3의 경우와 마찬가지로 비수 전해액에서의 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 1,2-디메톡시에탄(DME)을 50:50의 체적비로 혼합시킨 용매를 사용하여 각 비수 전해질 2차전지를 작성하였다.

그리고 이렇게 하여 작성한 실시예 G1, G2 및 비교예 U1 ~ U4의 각 비수 전해질 2차전지에 대해서도 상기한 실시예 D1 ~ D5의 경우와 마찬가지로 하여 100 사이클까지에 있어서의 1 사이클당의 방전용량의 열화율(사이클 열화율)을 조사하고, 그 결과를 상기한 실시예 D3, F1, F2의 것과 아울러 아래의 표 7에 아울러 나타내었다.

(표 7)

혼합용매 EC : DME = 50 : 50		
	양극재료	100 사이클까지의 사이클 열화율(%/사이클)
실시예 D3 실시예 F1 실시예 F2 실시예 G1 실시예 G2 비교예 U1 비교예 U2 비교예 U3 비교예 U4	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.55}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.45}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.03}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.35}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	0.050.06 0.050.050.050.260.280.310.32

이 결과로부터 명백한 바와 같이 상기한  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 에 있어서 Ni의 비율을 나타내는 (1-x)의 값이 0.4 이상으로 되고, x의 값이 0.6 이하로 된 양극재료를 사용한 실시예 D3, F1, F2, G1, G2의 각 비수 전해질 2차전지는 Ni의 비율을 나타내는 (1-x)의 값이 0.35로 되고, x의 값이 0.6 보다 커진 양극재료를 사용한 비교예 U1 ~ U4의 각 비수 전해질 2차전지에 비하여 사이클 열화율이 현저하게 낮아져서 사이클 특성이 현저하게 향상해 있었다.

그리고 상기한 실시예 G1, G2 및 비교예 U1 ~ U4에 있어서는 비수 전해액에서의 용매로서 에틸렌 카보네이트와 1,2-디메톡시에탄을 50:50의 체적비로 혼합시킨 용매를 사용하였으나 환상 탄산 에스테르가 10 체적% 이상 함유된 용매이면 마찬가지로의 효과가 얻어지는데, 예컨대 프로필렌 카보네이트와 1,2-디메톡시에탄을 40:60의 체적비로 혼합시킨 용매나 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트와 1,2-디메톡시에탄을 30:30:40의 체적비로 혼합시킨 용매를 사용한 경우에 있어서도 마찬가지로의 효과가 얻어졌다.

#### 산업상 이용가능성

이상 설명한 바와 같이 본 발명의 제 1 비수 전해질 2차전지에서는 양극에서의 양극의 주성분으로서 리튬함유 니켈 복합 산화물을 사용하고 아울러 음극에서의 음극재료의 주성분으로서 리튬함유 니켈 산화물을 사용한 경우에 있어서, 그 비수 전해액에서의 용매로서 환상 탄산 에스테르와 채상 탄산 에스테르가 각각 용매 전체에 대하여 10 체적% 이상 함유됨과 아울러 환상 탄산 에스테르와 채상 탄산 에스테르를 합친 용매가 용매 전체의 60 체적% 이상 함유된 것을 사용하도록 했기 때문에 이 비수 전해액에서의 이온 전도성이 저하한다는 일이 없고, 이 비수 전해액에서의 용매와 상기한 양극재료 및 음극재료와의 사이에 있어서 전지용량을 저하시키는 부반응이 생기는 것이 억제되어 사이클 특성이 우수한 비수 전해질 2차전지를 얻을 수 있게 된다.

그리고 본 발명에서의 제 2 비수 전해질 2차전지에서는 음극에서의 음극재료의 주성분으로서 리튬함유 티탄 산화물을 사용한 경우에 있어서, 양극에서의 양극재료의 주성분으로서  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (식중에서 M은 Co, Ti, V, Fe, Sn, B, Al, Si, P로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고,  $x = y + z$ ,  $x \leq 0.6$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.3$ 의 관계를 만족함)으로 나타내어지는 리튬함유 니켈 복합 산화물을 사용함과 아울러 비수 전해액에서의 용매중에 환상 탄산 에스테르가 10 체적% 이상 함유되도록 했기 때문에 상기한 제 1 비수 전해질 2차전지의 경우와 마찬가지로 사이클 특성이 우수한 비수 전해질 2차전지를 얻게 될과 아울러 리튬함유 니켈 복합 산화물에 있어서의 Ni의 양을 적게하여 양극재료의 코스트를 제 1 비수 전해질 2차전지보다도 저렴하게 할 수 있게 된다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

양극과 음극 및 비수 전해액을 구비한 비수 전해질 2차전지에 있어서, 상기한 양극에서의 양극재료의 주성분으로서 리튬함유 니켈 복합 산화물이 사용되는 한편, 상기한 음극에서의 음극재료의 주성분으로서 리튬함유 티탄 산화물이 사용되고, 상기한 비수 전해액에서의 용매가 환상 탄산 에스테르와 쇠상 탄산 에스테르를 함유하며, 환상 탄산 에스테르와 쇠상 탄산 에스테르가 각각 용매 전체의 10 체적% 이상 함유됨과 아울러 환상 탄산 에스테르와 쇠상 탄산 에스테르를 합친 용매가 용매 전체의 60 체적% 이상 함유되는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기한 환상 탄산 에스테르와 쇠상 탄산 에스테르를 합친 용매가 용매 전체의 80 체적% 이상인 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기한 양극에서의 양극재료의 주성분으로서  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (식중에서 M은 Co, Ti, V, Mn, Fe, Sn, B, Al, Si, P로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고,  $0 \leq x \leq 0.5$ 의 관계를 만족함)으로 나타내어지는 리튬함유 니켈 복합 산화물을 사용한 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 4.

제2항에 있어서, 상기한 양극에서의 양극재료의 주성분으로서  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (식중에서 M은 Co, Ti, V, Mn, Fe, Sn, B, Al, Si, P로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고,  $0 \leq x \leq 0.5$ 의 관계를 만족함)으로 나타내어지는 리튬함유 니켈 복합 산화물을 사용한 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 5.

제1항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 환상 탄산 에스테르로서 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 6.

제2항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 환상 탄산 에스테르로서 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 7.

제3항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 환상 탄산 에스테르로서 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 8.

제1항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 쇠상 탄산 에스테르로서 디에틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 9.

제2항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 쇠상 탄산 에스테르로서 디에틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 10.

제3항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 쇠상 탄산 에스테르로서 디에틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 11.

제4항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 쇠상 탄산 에스테르로서 디에틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 12.

제5항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 쇠상 탄산 에스테르로서 디에틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

##### 청구항 13.



제6항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 쇠상 탄산 에스테르로서 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

#### 청구항 14.

제7항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 쇠상 탄산 에스테르로서 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

#### 청구항 15.

양극과 음극 및 비수 전해액을 구비한 비수 전해질 2차전지에 있어서, 상기한 양극에서의 양극재료의 주성분으로서  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (식중에서 M은 Co, Ti, V, Fe, Sn, B, Al, Si, P로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고,  $x = y + z$ ,  $x \leq 0.6$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.3$ 의 관계를 만족함)으로 나타내어지는 리튬함유 니켈 복합 산화물이 사용되는 한편, 상기한 음극에서의 음극재료의 주성분으로서 리튬함유 티탄 산화물이 사용되며, 상기한 비수 전해액에서의 용매중에 환상 탄산 에스테르가 10 체적% 이상 함유되는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

#### 청구항 16.

제15항에 있어서, 상기한 비수 전해액에서의 용매중에 환상 탄산 에스테르가 30 ~ 70 체적%의 범위에서 함유되는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

#### 청구항 17.

제15항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 환상 탄산 에스테르로서 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

#### 청구항 18.

제16항에 있어서, 비수 전해액의 용매로 사용하는 상기한 환상 탄산 에스테르로서 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 적어도 1종이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차전지.

#### 도면

도면 1

